

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004500318

WPI Acc No: 1986-003662/198601

XRAM Acc No: C86-001484

New thiophene polymer prodn. useful as semiconductor material - by electrolytically polymerising cpd. contg. thiophene rings at both ends

Patent Assignee: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY (AGEN)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60229917	A	19851115	JP 8486717	A	19840428	198601 B
JP 89038411	B	19890814	JP 8486717	A	19840428	198936

Priority Applications (No Type Date): JP 8486717 A 19840428

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60229917	A		4		

Abstract (Basic): JP 60229917 A

Polymer comprising the repeating units of formula (I) is produced by electrolytically-polymerising (I) cpd. of Formula (II) contg. thiophene rings at the both ends. (where n is 1 or 3). Specifically (I) is prepd. by reacting 2-thiophene-carboxyaldehyde with dicarboxylic acids. (I) is polymerised in polar solvents e.g. acetonitrile, nitromethane in the inert atmos. (e.g. argon, nitrogen) at -100 to 150 deg.C. Pref. support electrolytic is tetramethylammonium perchlorate, tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate (hereinafter called cpd. A), etc. Electrodes are pref. noble metals e.g. gold, platinum, and glass electrodes produced by evaporating stannic oxide, etc.

ADVANTAGE - The polymer is stable in air, insol. in organic solvents and has good chemical stability.

0-2

Title Terms: NEW; THIOPHENE; POLYMER; PRODUCE; USEFUL; SEMICONDUCTOR; MATERIAL; ELECTROLYTIC; POLYMERISE; COMPOUND; CONTAIN; THIOPHENE; RING; END

Derwent Class: A26; A85; L03

International Patent Class (Additional): C08G-061/12; H01B-001/12

File Segment: CPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01751417 **Image available**

NOVEL THIOPHENE COPOLYMER AND ITS PREPARATION

PUB. NO.: 60-229917 [JP 60229917 A]

PUBLISHED: November 15, 1985 (19851115)

INVENTOR(s): TANAKA SUSUMU

SATO MASAOKI

KAERIYAMA KYOJI

SUDA MASAO

APPLICANT(s): AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL [000114] (A Japanese Government or Municipal Agency), JP (Japan)

APPL. NO.: 59-086717 [JP 8486717]

FILED: April 28, 1984 (19840428)

INTL CLASS: [4] C08G-061/12

JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds);
41.3 (MATERIALS -- Semiconductors)

JOURNAL: Section: C, Section No. 339, Vol. 10, No. 98, Pg. 109, April
15, 1986 (19860415)

ABSTRACT

PURPOSE: The titled copolymer useful a semiconductor material, consisting of a specific repeating unit, stable in air, having improved chemical stability, insoluble in organic solvents, capable of carrying out polymerization and doping process at one state.

CONSTITUTION: A compound shown by the formula I (N is 2, or 3) containing thiophene rings at both the end groups is electrolytically polymerized in a polar solvent such as preferably THF, etc., to give the desired copolymer consisting of a repeating unit shown by the formula II. The compound shown by the formula I is obtained by reacting 2-thiophenecarboxyaldehyde with a dicarboxylic acid. Ammonium tetramethyl tetrafluoroborate, etc. are used as a support electrolyte.

?

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-229917

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月15日

C 08 G 61/12

7342-4J

審査請求 有 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 新規チオフエン共重合体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭59-86717

⑰ 出 願 昭59(1984)4月28日

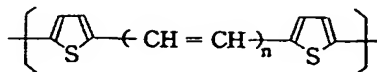
⑱ 発 明 者 田 中 進 茨城県新治郡桜村吾妻2丁目805-209
 ⑱ 発 明 者 佐 藤 正 昭 茨城県筑波郡谷田部町松代5丁目521-402
 ⑱ 発 明 者 帰 山 享 二 土浦市中村南6-2-15
 ⑱ 発 明 者 須 田 昌 男 八王子市小門町85
 ⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長
 ⑲ 指定代理人 工業技術院 繊維高分子材料研究所長

明 細 書

1. 発明の名称 新規チオフエン共重合体及び
その製造方法

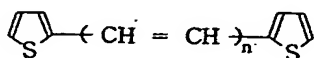
2. 特許請求の範囲

1 一般式



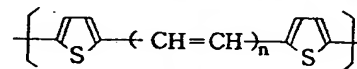
(式中の n は 2 又は 3 の整数である)
で示される繰返し単位から成る重合体。

2 一般式



(式中の n は 2 又は 3 の整数である)
で示される両末端にチオフエン環をもつ化合物

を電解重合させることを特徴とする、式



(式中の n は前記と同じ意味をもつ)

で示される繰返し単位から成る重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は半導体材料として有用な新規チオフエン共重合体及びその製造方法に関するものである。

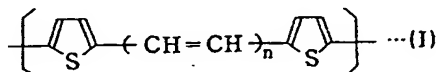
近年、多くの分野で産業機器の電子化が進展し、電子材料の需要が増加した。それに伴い、新規半導体材料の開発が重要な課題となり、無機半導体に加えて有機半導体についての研究が活発に行われている。その結果、ポリアセチレン、ポリフェニレンなどの共役二重結合をもった重合体に対し、電子受容体を添加して半導体としての性質を付与した有機半導体がこれまでに開発された。

しかしながら、このような半導体材料として使用される重合体の多くは、はん用熱可塑性重合体

異なり、加熱しても溶融せずに固体状態のまま
で熱分解するため、成形性、加工性が劣る上に、
化学的性質、機械的性質が低いという欠点があり、
またポリアセチレンは酸素の作用を受けやすく空
気中で不安定であるという欠点を有しており、い
ずれも実用性あるものとは言えない。

本発明者らは、このような従来の有機半導体の
もつ欠点を克服すべく鋭意研究を行った結果、あ
る種のチオフェン共重合体はその目的に適合する
ことを見出し、この知見に基づいて本発明を成す
に至った。

すなわち、本発明は、一般式



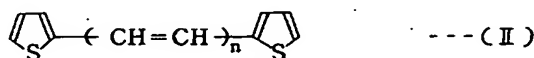
(式中の n は 2 又は 3 の整数である)

で示される繰返し単位から成る重合体を提供す
るものである。

本発明の重合体は、文献未載の新規物質で、い
ずれも空気中で安定であり、そのままでは電氣的

に絶縁する。

本発明のチオフェン共重合体は、例えば、一般
式



(式中の n は前記と同じ意味をもつ)

で示される両末端にチオフェン環をもつ化合物を
電解重合させることにより製造することができる。
電解重合は極性溶媒中かつ不活性雰囲気下で行う
のが有利である。この際の極性溶媒としては、ア
セトニトリル、ニトロベンゼン、ニトロメタン、
ベンゾニトリル、炭酸プロピレン、テトラヒドロ
フラン、塩化メチレン、ジメチルホルムアミド、
ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホル
リアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチ
ル硫酸、ジエチル硫酸などが好ましい。また不活
性雰囲気としては窒素、アルゴンなどが用いられ
る。このように不活性雰囲気下で行うことにより、
反応中間体が酸素と化合して副生物を生じるのを
防ぐことができる。

に絶縁体であるが、テトラフルオロホウ酸イオン、
過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、
ヘキサフルオロヒ素酸イオン、硫酸イオン、硫酸
水素イオン、トリフルオル酢酸イオン、p-トル
エンスルホン酸イオンのような陰イオンをドービ
ングすると半導体としての性質を示すようになる。
本発明の重合体は電解重合により前記陰イオンが
ドーピングされた構造で得られ、重合とドーピン
グ過程とが実質的に一段階で行いうるという長所
を有する。また、重合体の形状は電極面上に膜と
して形成され、膜厚は電解槽に通じた電流量によ
り調整できるので、成形加工工程を省略すること
が可能となる。電解重合で得られた前記陰イオン
がドーピングされた重合体は、次に逆電圧を印加
することにより、前記陰イオンが重合体より分離
し、前記一般式(I)の構造をもつ重合体となる。

この前記一般式(I)の重合体に、ヨウ素、三酸イ
オウ、三フッ化ホウ素、五フッ化アンチモン、五
フッ化ヒ素のような電子受容体を添加すること
により、再び半導体としての性質をもたせることも

電極材料には、金、白金などの貴金属のほかに
酸化第二インジウム、酸化第二スズなどをガラス
表面に蒸着したガラス電極も用いられる。

支持電解質としては、テトラフルオロホウ酸テ
トラメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸
テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ
酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラフル
オロホウ酸リチウム、過塩素酸テトラメチルアン
モニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、
過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、過塩
素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸テトラメチ
ルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラ-
n-ブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸
ナトリウム、ヘキサフルオロヒ素酸テトラ-n-
ブチルアンモニウム、ヘキサフルオロヒ素酸ナト
リウム、硫酸、硫酸水素テトラメチルアンモニウ
ム、硫酸水素テトラ-n-ブチルアンモニウム、
トリフルオル酢酸ナトリウム、p-トルエンスル
ホン酸テトラメチルアンモニウム、p-トルエンス
ルホン酸テトラ-n-ブチルアンモニウムなど

得られる。

前記一般式(II)の化合物は、例えば、2-チオフェンカルボキシアルデヒドにジカルボン酸を反応させることにより合成される〔ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem) 16巻、1380頁 (1951年)〕。

電解重合は室温を中心とした $-100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲にわたって行うことができ、定電流電解、定電位電解のいずれの方法に従ってもよい。重合膜は1分程度の通電でも形成され、通電時間を長くすることにより膜厚を調整することができる。重合体は使用した支持電解質中の陰イオンがドーピングされた構造で得られ、これは半導体としての性質をもっている。この重合体は、次に逆電圧を印加することにより、陰イオンが分離し、前記一般式(I)の重合体となり、前記一般式(1)の重合体において、 n は2又は3の整数であることが望ましい。 n が1の場合、重合体が膜とならず粉末であり、 n が2又は3の場合、重合体は赤色膜状物となる。この重合体は有機溶媒に不溶であり化学的安定性に優れている。赤外

重合体の赤外スペクトルを第1図に示す。

参考例1

実施例1において、テトラフルオロホウ酸テトラ- n -ブチルアンモニウムの代わりに過塩素酸テトラ- n -ブチルアンモニウム0.171g (0.5ミリモル)を用いたほかは同様な操作を行った。電流密度1mA/cm²で2時間重合させたところ、過塩素酸イオンがドーピングされた黒色膜状重合体0.026gが得られ、その電導度は0.50 S/cmを示した。

実施例2

実施例1において、1,4-ジ(2-チエニル)-1,3-ブタジエンの代わりに、1,6-ジ(2-チエニル)-1,3,5-ヘキサトリエン0.122g (0.5ミリモル)を用いたほかは同様な操作を行った。電流密度1mA/cm²で3分間重合させた後、電流の向きを逆にするとテトラフルオロホウ酸イオンが重合体より分離し、赤色膜状重合体と

吸収スペクトルは1620~1600と980~975 cm⁻¹の2本のバンドが共役二重結合に帰属され795と700 cm⁻¹の2本のバンドが2,5-ジ置換チオフェン環に帰属される。

次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

1cmの間隔で2枚のガラス電極(2×2=4cm²)を取り付けた電解槽に1,4-ジ(2-チエニル)-1,3-ブタジエン0.218g (1ミリモル)、テトラフルオロホウ酸テトラ- n -ブチルアンモニウム0.165g (0.5ミリモル)、ニトロベンゼン10mlを入れ溶解させた。アルゴンを15分間吹込んだ後、25°Cで電解重合を行った。電流密度1mA/cm²で10分間重合させると陽極上にテトラフルオロホウ酸イオンがドーピングされた黒色膜状重合体を得られたが、次に電流の向きを逆にするとテトラフルオロホウ酸イオンが重合体より分離し、赤色膜状重合体となった。これをメタノール洗浄後、乾燥するとその重量は1.2mgであった。この

重合体は、これをメタノール洗浄後、乾燥すると、その重量は0.6mgであった。この重合体の赤外スペクトルを第2図に示す。

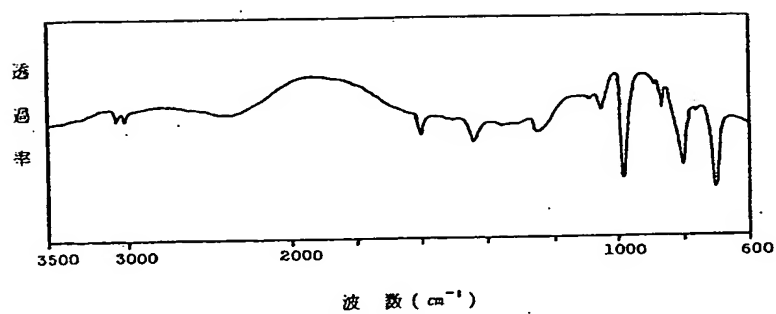
参考例2

実施例2において、テトラフルオロホウ酸テトラ- n -ブチルアンモニウムの代わりに過塩素酸テトラ- n -ブチルアンモニウム0.171g (0.5ミリモル)を用いたほかは同様な操作を行った。電流密度1mA/cm²で2時間重合させたところ、過塩素酸イオンがドーピングされた黒色膜状重合体0.038gが得られ、その電導度は 3.7×10^{-3} S/cmを示した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明化合物の1例の赤外線吸収スペクトル図、第2図は別の例の赤外線吸収スペクトル図である。

第 1 図



第 2 図

